

⑨日本国特許庁
公開特許公報

①特許出願公開

昭54-2739

⑤Int. Cl.²
G 03 G 5/06 //
C 07 D 271/10
C 07 D 413/04
G 03 G 5/04
H 01 L 31/08

識別記号
101

②日本分類
103 K 111
103 K 11
99(5) J 42
16 E 391.2
16 E 431
16 E 465

厅内整理番号
7381-2H
6667-4C
6365-4C
7381-2H
6655-5F

③公開 昭和54年(1979)1月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

④電子写真用感光体

⑦発明者 岡崎光雄

多摩市桜ヶ丘2-3-4

②特 願 昭52-68183

同

山口彰宏

②出 願 昭52(1977)6月9日

朝霞市台947-4

⑦発明者 佐々木正臣

⑦出願人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号 株式会社リコー内

東京都大田区中馬込1の3の6

⑦代理人 弁理士 月村茂 外1名

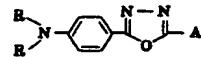
明細書

1. 発明の名称

電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

1. 導電性支持体上に一般式



(但しRはC₁～C₄のアルキル基を表わし、AはC₁～C₄のアルキル基、C₁～C₄のジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、スチリル基及びその置換体、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などの芳香環及びそれらの置換体、ピリジン環、キノキサリン環、カルバゾール環などのヘテロ環及びそれらの置換体よりなる群から選択される。)

で示される非対称1,3,4-オキサジアゾール化合物を有効成分として含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真用の感光体に関するもので、特に詳しくは有効成分として非対称1,3,4-オキサジアゾール化合物を含有する感光層を有する感光体に関するものである。

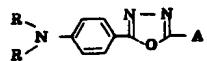
従来からの電子写真用感光体としては、導電性支持体上に(I)セレン、セレン-テルル合金などを真空蒸着して感光層を形成したもの、(II)碘化亜鉛などの無機光導電物質を結着樹脂と共に塗布して感光層を形成したもの、(III)ポリ-N-ビニルカルバゾールなどの有機光導電物質と2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノンなどの電子受容性物質との電荷移動錯体を塗布して感光層を形成したもの、などが知られており、それらのあるものは既に実用に供されている。

しかし乍ら感光体は、実用化されているものであつても、それで充分満足し得るものとはいえない、更に耐久性の高いもの、高感度なものなど性能の向上は勿論のこと、更に低コストであること、安全性の高いことなどが常に要求され

ているのが実情である。

本発明の目的は非対称オキサジアゾール化合物を用いることによりいつそり感度を向上させた電子写真用感光体を提供することにある。

即ち本発明の感光体は導電性支持体上に一般式



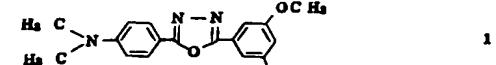
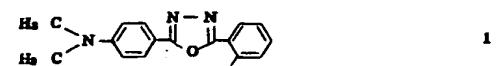
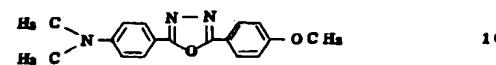
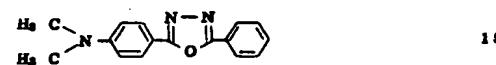
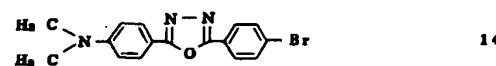
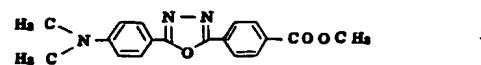
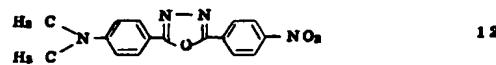
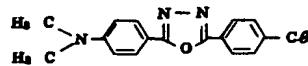
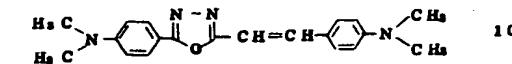
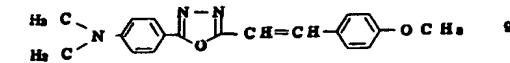
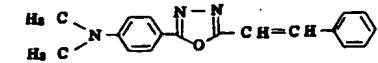
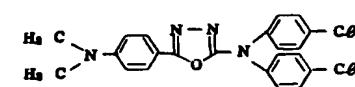
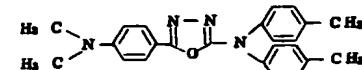
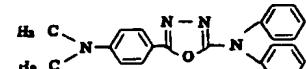
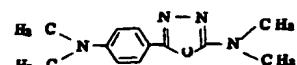
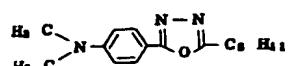
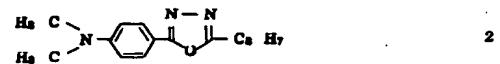
(但し R_1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基を表わし、 A は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ステリル基及びその置換体、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などの芳香環及びそれらの置換体、ピリジン環、キノキサリン環、カルバゾール環などのヘテロ環及びそれらの置換体よりなる群から選択される。) で示される非対称 $1,3,4$ -オキサジアゾール化合物を有効成分として含有する感光層を有することを特徴とするものである。

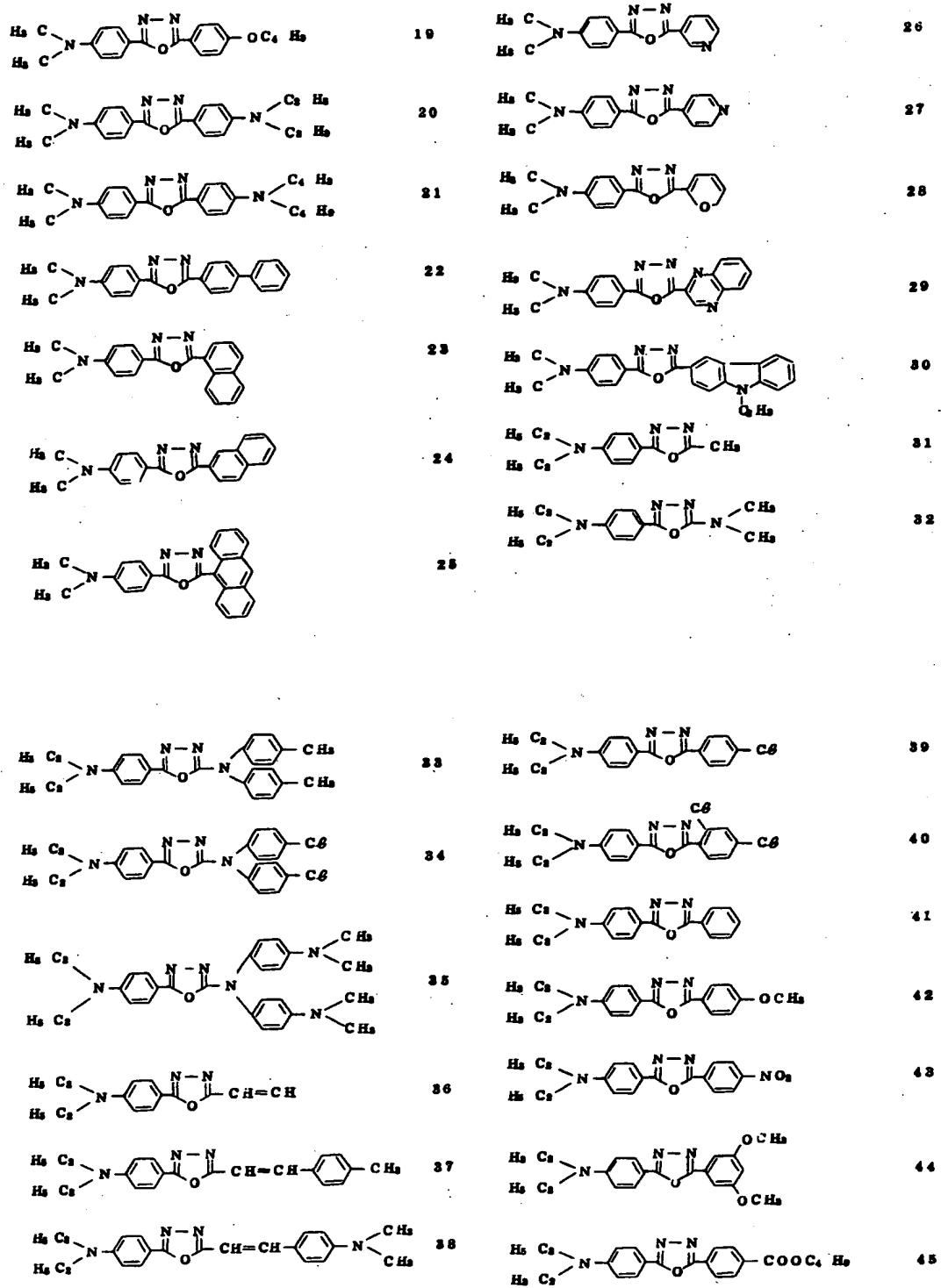
前記一般式の非対称 $1,3,4$ -オキサジアゾー

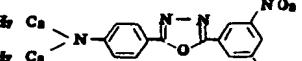
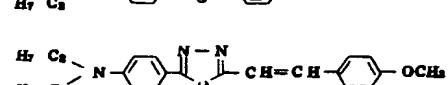
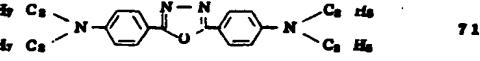
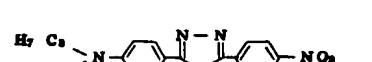
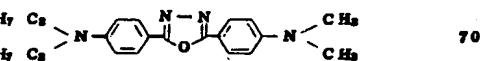
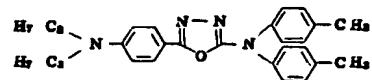
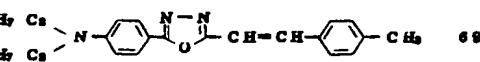
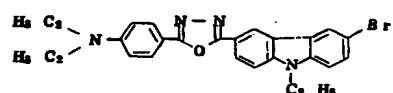
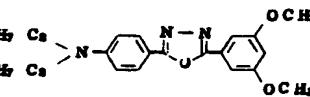
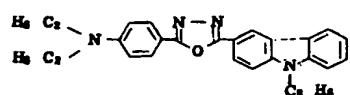
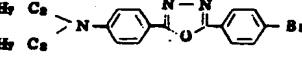
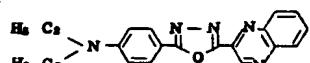
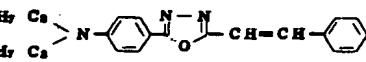
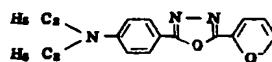
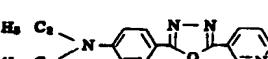
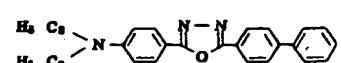
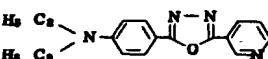
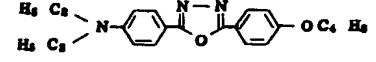
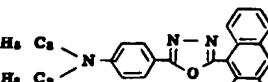
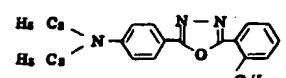
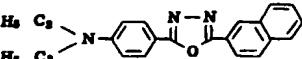
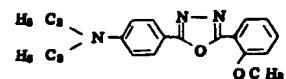
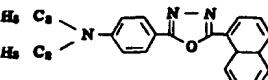
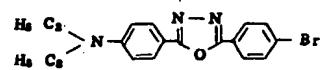
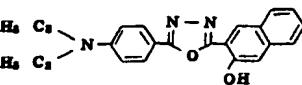
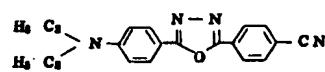
ル化合物はいずれも新規化合物であつて、後述するような電荷担体発生顔料と電荷移動顔料とを組合せた分散型又は横層型感光体における電荷移動顔料の電荷移動物質として使用でき、こうして非対称 $1,3,4$ -オキサジアゾール化合物を使用した感光体は、この種の材料、例えば特公昭34-5666号、特開昭48-66444号、特開昭50-39952号等に記載される $2,5$ -ビス(p -ジエチルアミノフェニル)- $1,3,4$ -オキサジアゾールなどを用いて作成した感光体に比べて更に高感度であることが確認された。

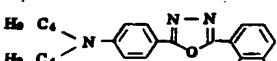
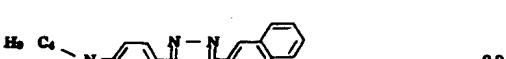
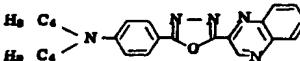
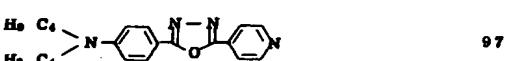
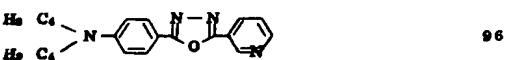
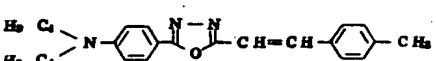
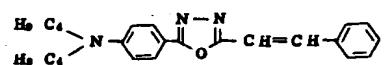
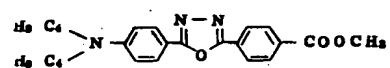
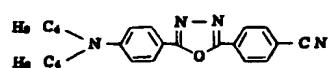
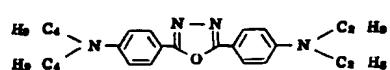
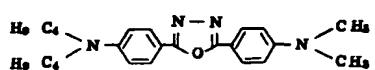
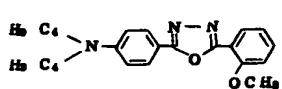
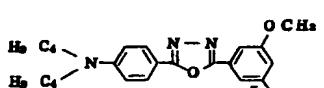
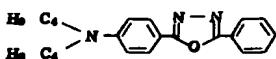
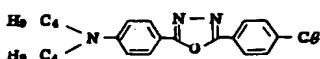
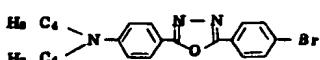
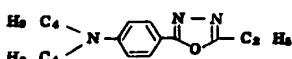
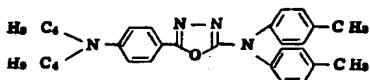
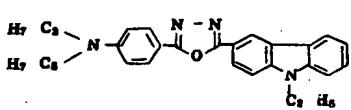
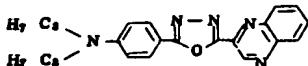
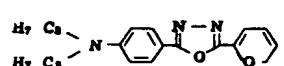
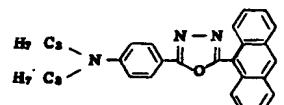
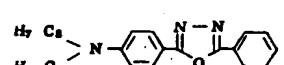
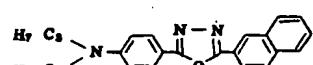
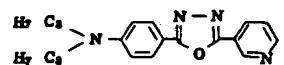
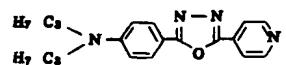
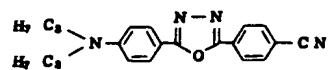
このような利点を有する本発明の非対称 $1,3,4$ -オキサジアゾール化合物の具体例を下記構造式で示す。

化合物系



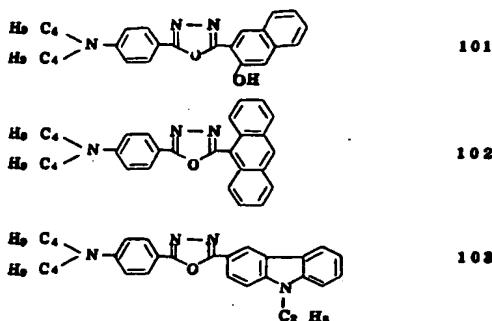




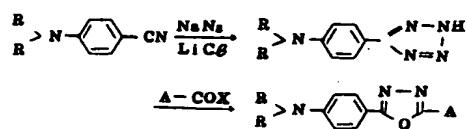


例えば前記³の化合物の製造法は下記の通りである。なお他の化合物もこの製造例に従つて製造することができる。

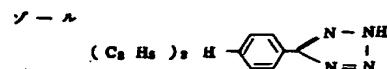
製造例



これらの非対称 1,3,4 - オキサジアゾール化合物は例えば次のような工程に従つて容易に製造することができる。



(上記反応式中 R 及び △ は既述の通り、 X は Cl 又は Br を表わす。)



であることが確認された。

元素分析 (C₁₂H₁₀N₂ として)

	C	H	N
計算値%	60.79	6.97	8.224
実測値%	60.59	6.96	8.218

赤外スペクトル (KBr 蘆用)

νNH 3440 - 3300 cm⁻¹

こうして得られた 5 - (p - ジエチルアミノフェニル) テトラゾール 2.0 g (0.2 ミリモル) アセテルクロライド 1.4 g (1.84 ミリモル) 及びビリジン 2.5 g の混合物を 1.5 分間加熱還流する。これを室温まで放冷した後、反応混合物を水 150 ml 中に注ぎ、氷冷下で 10 分間冷却すると白色針状結晶が析出する。これを沪別し水で数回洗浄した後乾燥する。収量 2.0 g (収率 92.5 %)、融点 86.0 ~ 87.0 °C。シクロヘキサンから再結晶する。このものは融点 86.5 ~ 87.0

°C で下記分析により 2 - メチル - 5 - (p - ジエチルアミノフェニル) - 1,3,4 - オキサジアゾール (化合物番号 3-1) と同定された。

元素分析 (C₁₂H₁₄N₂O として)

	C	H	N
計算値%	67.50	7.41	16.17
実測値%	67.48	7.40	16.15

IR スペクトル (KBr 蘆用)

νC=O-C(cm⁻¹) 960

本発明による電子写真用感光体は以上のような非対称 1,3,4 - オキサジアゾール化合物を含むものである。具体的には電荷担体発生顕料とこの非対称 1,3,4 - オキサジアゾールを電荷移動物質として含有する電荷移動顕体との組合せを感光層として導電性支持体上に形成せしめたもので、このような組合せの感光層を有する感光体は電荷担体発生顕料が電荷移動顕体中に微細粒子として分散された分散型感光体及び電荷担体発生顕料の導層に電荷移動顕体が層状に重ねられたあるいは電荷移動顕体層上に電荷担体

発生顕料の薄層が層状に重ねられた横層型感光体の三つの形態をとる。第1図はこのような分散型の電子写真用感光体を、また第2図及び第3図は横層型の電子写真用感光体を天から見下しておき、1は導電性支持体、2は電荷担体発生顕料、3は電荷移動媒体、4は電荷移動媒体層、5は電荷移動媒体層、6は電荷担体発生顕料層、7は電荷移動媒体層、8は電荷担体発生顕料層(又は電荷担体発生顕料層)と電荷移動媒体層(又は電荷移動媒体層)とで構成される感光層を示している。

ここにいう電荷担体発生顕料とは、光によつて電荷担体を発生することのできる顕料であり、例えばセレン、セレン-テルル-硫化カドミウム、硫化カドミウム-セレンなどの無機顕料、有機顕料としては例えばシーアイビグメントブルー-25(カラーインデックスCI 21180, 別名ダイアンブルー)、シーアイビグメントレッド41(CI 21200)、シーアイアシッドレッド52(CI 45100)、シーアイベーシングクレッド3(CI 45210)などのアゾ系顕料、例え

ばシーアイビグメントブルー-16(CI 74100)などのフタロシアニン系顕料、例えばシーアイビグメントブルー-16(CI 74100)、シーアイビグメントダイ(CI 73030)などのインジゴ系顕料、アルゴスカーレントB(バイエル社製)、インダンスレンスカーレントB(バイエル社製)などのペリレン系顕料などがあげられる。

また電荷移動媒体とは、電荷担体発生顕料より電荷担体の注入を受けそれを移動することのできる媒体で、電荷移動物質を必須成分とし、これに接着樹脂及び(又は)可塑剤を加えた組成物であり、本発明ではこの電荷移動媒体中の必須成分である電荷移動物質として非対称1,3,4-オキサジアゾール化合物を用いるものである。

ここで使用される接着樹脂としては多くの高分子有機化合物、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリケトン、ポリカーボネート、ポリステレン、ポリビニルトルエン等が使用される。またそれ自身光導電性を有するポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルビ

レン、ポリビニルアントラゼン、ポリビニルベンゾカルバゾール、ビレン-ホルムアルデヒド樹脂、ブロムビレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂も接着樹脂として有効である。また可塑剤としてはポリ塩化ビフェニル、ジブチルフタレート、ジメチルナフタレン、ハログン化パラフィン等が挙げられる。

本発明の電子写真用感光体を作るには第1図の分散型感光体の場合は電荷担体発生顕料を適当な分散媒例えばテトラヒドロフランと共にホールミルなどの粉砕手段により微細粒子とした顕料分散溶液をつくり、これに非対称1,3,4-オキサジアゾール化合物および適当な接着樹脂、また必要により適当な可塑剤を加えそれらを混合溶解せしめて塗布液を調製し、或いは非対称1,3,4-オキサジアゾール化合物および適当な接着樹脂、また必要により適当な可塑剤をテトラヒドロフランなどの溶媒に溶解又は分散せしめ、これにさらに電荷担体発生顕料を加えポー

ルミルなどの粉砕手段により粉砕混合することによって塗布液を調製し、この塗布液をドクターブレードなどを用いてアルミニウム等の金属板、アルミニウム等の金属を蒸着したプラスチックフィルム、導電加工を施した紙などの導電性支持体上に塗布し、ついで乾燥すればよい。この場合の感光層4中に占める非対称1,3,4-オキサジアゾール化合物の割合は1~60重量%で好ましくは10~50重量%である。また電荷担体発生顕料2の粒径は直徑約5ミクロン以下、好ましくは2ミクロン以下であり、これの感光層4中に占める割合は50重量%以下で好ましくは20重量%以下である。さらに感光層4の厚みは、乾燥後の厚みで約3~100ミクロンで、好ましくは5~30ミクロンである。

また、第2図に示した横層型の感光体にあつては、電荷担体発生顕料単独よりなる電荷担体発生顕料層2を、また必要により電荷担体発生顕料に接着樹脂を加えた混合物よりなる電荷担体発生顕料層6を導電性支持体1上に蒸着ある

いは塗布などの手段によつて形成した後、この上に電荷移動物質として比対値 1,3,4 - オキサジアゾール化合物を含有する電荷移動媒体層 g' を塗布形成すればよい。この場合、電荷担体発生顔料層 $2'$ が電荷担体発生顔料および接着樹脂から構成されているときには、接着樹脂の占める量は少ない方が望ましい。電荷担体発生顔料層 g' の厚さは、0.05 ~ 2.0 ミクロン好ましくは0.1 ~ 5 ミクロンである。また電荷移動媒体層 g' 中に占める非対称 1,3,4 - オキサジアゾール化合物の割合は、感光体の作成条件などを考慮すると、2.0 ~ 6.0 質量%が適当である。そして、この電荷移動媒体層 g' の厚さは、5 ~ 100 ミクロンが適当である。

第3図に示した横層構造の感光体にあつては、前述の第2図の感光体における電荷担体発生顔料層 $2'$ と電荷移動媒体層 g' を逆転した層構成であり、第2図と同様の方法で感光体は作成される。

また、本発明で使用される導電性支持体1の

上に、ポリアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタンなどの樹脂からなる層、あるいは酸化アルミニウムの層を厚さ 0.01 ~ 1 ミクロンに形成せしめた感光層を設けることによつて、導電性支持体と感光層との接着性を一番良好なものとし、さらには感光体の帯電特性をも幾らか向上させることができる。

このようにしてつくられた本発明に係る感光体は、本発明の意図する付感度が高い、向密電・感光の繰り返しによる疲労が少ない、等の点で充分満足しうるものである。

以下に実施例を示す。なお文中、部は全て重量部である。

実施例 1

ダイアンブルー (CI 21180) 2 部にテトラヒドロフラン 9.8 部を加え、これをポールミル中で粉砕混合して電荷担体発生顔料分散液を得る。これをアルミニウム蒸着したポリエスチルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥して厚さ 1 μ の電荷担体発生層を形成

せしめる。

次いで化合物成りの 1,3,4 - オキサジアゾール化合物 2 部、ポリカボネート (EKK 帯人糞、ペンライト L) 8 部およびテトラヒドロフラン 4.5 部を混合して得た電荷移動媒体層形成液を、上記の電荷担体発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、100 ℃ で 30 分間乾燥して厚さ 9 μ の電荷移動媒体層を形成せしめて本発明の感光体をつくつた。

この感光体について、静電複写紙試験装置 (EKK 川口電機製作所製、SP 428 型) を用い、-6 KV のコロナ放電を 20 秒間行なつて負に帯電せしめた後、20 秒間暗所に放置し、その時の表面電位 V_{pe} (V) を測定し、次いでタンクスチックランプによつてその表面が照度 2.0 ルックスになるようにして光を照射し、その表面電位が V_{pe} の半になるまでの時間 (秒) を求め露光量 $E_{1/2}$ (ルックス・秒) を得た。その結果は $V_{pe} = -970 V$, $E_{1/2} = 2.2$ ルックス・秒であつた。

実施例 2 ~ 15

実施例 1 において化合物成りの 1,3,4 - オキサジアゾール化合物の代りに下記表-1 に示すオキサジアゾール化合物を夫々用いた他は実施例 1 と同じ感光体作成法に従つて感光体を作成し、以下これらの感光体について実施例 1 と同じ測定を行ない表-1 の結果を得た。

表 - 1

実施例名	オキサジアゾール化合物 (化合物番号で示す)	V_{pe} (ボルト)	$E_{1/2}$ (ルックス・秒)
2	2	950	28.0
3	4	905	34.0
4	10	920	10.0
5	18	1050	9.1
6	20	900	6.0
7	25	1000	7.5
8	26	980	10.1
9	30	890	21.0
10	44	920	18.5
11	51	910	5.1
12	61	1000	3.6
13	65	900	3.5
14	80	1050	11.1
15	98	890	8.5

を形成せしめて本発明の感光体を得た。

この感光体を実施例1と同じようにして、
V_{p0}およびE₁₄を測定したところ、V_{p0}=910V
E₁₄=4.2 ルンクス・秒であつた。

実施例18～33

実施例17において化合物A56の1,3,4-オキサジアゾール化合物の代りに下記表-2に示した1,3,4-オキサジアゾール化合物を用いた他は実施例17と同じ感光体作成法に従つて感光体を作成し、以下これらの感光体について実施例1に記載した測定を行なつて表-2の結果を得た。

(以下省略)

実施例16

実施例12で得られた感光体を用い市販の複写機により負荷電せしめた後、原図を介して光を照射し静電潜像を形成せしめ正荷電のトナーを有する乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない鮮明な画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

実施例17

厚さ約300μのアルミニウム板上に、セレンを厚さ1μに真空蒸着して電荷組合体発生層を形成せしめる。

次いで、化合物A56の1,3,4-オキサジアゾール化合物2部、ポリエステル樹脂(デニボン社製、ポリエステルアドフェンシブ49000)3部およびテトラヒドロフラン4.5部を混合して電荷移動組合体層形成液をつくり、これを上記の電荷組合体発生層(セレン蒸着層)上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥した後、減圧下で乾燥して厚さ10μの電荷移動組合体層

表-2

実施例番号	オキサジアゾール化合物 (化合物番号で示す)	V _{p0} (ボルト)	E ₁₄ (ルンクス・秒)
18	3	1000	20.0
19	6	1050	9.5
20	12	990	21.5
21	22	920	9.8
22	28	870	19.5
23	32	950	9.9
24	34	1000	10.2
25	40	890	7.5
26	55	950	7.0
27	71	905	5.1
28	73	910	12.0
29	75	900	31.0
30	83	960	19.1
31	92	920	13.1
32	98	950	9.1
33	103	980	2.9

実施例34

実施例27で得られた感光体を用い市販の複写機により負荷電せしめた後、原図を介して光を照射し静電潜像を形成せしめ正荷電のトナーを有する乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない鮮明な画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

実施例35

2-環酮フタロシアニン(住友化学KK製、スマトモシアニンブルーLBG)1部にテトラヒドロフラン158部を加えた混合物を、ポールミル中で粉砕、混合した後、これに化合物A30の1,3,4-オキサジアゾール化合物12部、ポリエステル樹脂(ポリエステルアドフェンシブ49000)1.8部を加えて更に混合して得た感光層形成液を、アルミニウム蒸着ポリエスチルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で30分間乾燥して厚さ16μの感光層を形成せしめて、本発明の感光体をつくつた。

この感光体について、実施例1で用いたと同じ装置を使用し、+6KVのコロナ放電によつて正に帯電せしめ、同様に V_{pe} および E_{h} を測定したところ、 $V_{pe} = +890V$ 、 $E_{h} = 27$ ルツクス・秒であつた。

実施例3 6～5 1

実施例3 5において化合物No 3 0の1,3,4-オキサジアゾール化合物の代りに下記表-3で示される1,3,4-オキサジアゾール化合物を用いた他は実施例3 5と同じ感光体作成方法に従つて感光体を作成し、以下これらの感光体について実施例1と同様な測定を行ない、表-3に示す結果を得た。

(以下余白)

実施例番号	オキサジアゾール化合物 (化合物番号で示す)	V_{pe} (ボルト)	E_{h} (ルツクス・秒)
36	1	790	21.5
37	5	810	18.5
38	18	850	6.2
39	25	900	5.1
40	33	910	5.5
41	35	890	3.1
42	38	920	2.9
43	44	870	7.9
44	51	900	7.0
45	62	880	3.5
46	68	920	10.1
47	72	750	29.0
48	76	900	9.9
49	87	890	8.5
50	95	910	5.8
51	103	930	4.0

実施例5 2

実施例3 5で得られた感光体を用い市販の複写機により正帯電せしめた後、原図を介して光を照射し静電画像を形成せしめ負帯電のトナーを有する乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙に静電的に転写して足着を行ない鮮明な画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

実施例5 3

化合物No 6 2の1,3,4-オキサジアゾール化合物2部、ポリカーボネート（KK奇人製、バンライトL）3部およびテトラヒドロフラン4.5部を混合溶解して得た電荷移動媒体層形成液をアルミニウム蒸着したポリエスチルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、100°Cで8分間乾燥して厚さ9μの電荷移動媒体層を形成せしめる。ついでダイアンブルー（CI21180）2部ポリカボネット（KK奇人製、バンライトL）2部にテトラヒドロフラン9.8部を加え、これをポールミル中で均一分散して電荷担体発生顕料分

散液を上記の電荷移動媒体層上にドクターブレードを用いて塗布し100°Cで30分間乾燥して厚さ2μの電荷担体発生層を形成せしめて本発明の感光体をつくつた。

この感光体について実施例1で用いたと同じ装置を使用し、+6KVのコロナ放電によつて正に帯電せしめ、同様に V_{pe} 及び E_{h} を測定したところ、 $V_{pe} = +930V$ 、 $E_{h} = 4.8$ ルツクス・秒であつた。

実施例5 4～5 6

実施例5 3において化合物No 6 2の1,3,4-オキサジアゾール化合物の代りに下記表-4で示される1,3,4-オキサジアゾール化合物を用いた他は実施例5 3と同じ感光体作成方法に従つて感光体を作成し、以下これらの感光体について実施例1と同様な測定を行ない表-4に示す結果を得た。

表 - 4

実験番号	オキサジアゾール化合物 (化合物番号で示す)	V _p (ボルト)	E ₁₅ (ルンクス・秒)
54	4	900	21.3
55	10	1050	15.3
56	19	950	20.0
57	20	920	21.5
58	42	890	9.0
59	43	890	11.2
60	55	900	8.0
61	56	970	5.2
62	61	950	4.3
63	66	915	4.0
64	87	1010	6.8
65	99	900	9.0
66	103	920	3.8

実施例 6.7

実施例 6.2 で得られた感光体を用い市販の複写機により正帯電せしめた後、原版を介して光を照射し静電潜像を形成せしめ負帯電のトナーを有する乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない鮮明な画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

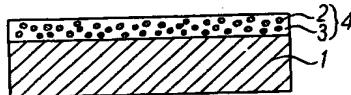
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る分数型感光体の拡大断面図、及び第3図は本発明に係る積層型感光体の拡大断面図である。

- 1 … 電気性支持体
- 2 … 電荷担体発生顔料
- 2' … 電荷担体発生顔料層
- 3 … 電荷移動媒体
- 3' … 電荷移動媒体層
- 4 … 感光層

特許出願人 株式会社 リコ一
代理人弁理士 月村茂
外1名

第1図



第2図



第3図

